

ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ЗАЖИГАНИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ ЛАЗЕРНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

В.В. Соболев, В.В. Куливар, Национальный горный университет, Украина
*А.Л. Кириченко, Государственное предприятие «Научно-производственное объединение
«Павлоградский химический завод», Украина*
В.И. Зазимко, Донецкий национальный технический университет, Украина

Проанализированы недостатки известных моделей механизма зажигания инициирующих взрывчатых веществ, в том числе, светочувствительных энергонасыщенных композитов, лазерным импульсным излучением. Предложен механизм зажигания высокочувствительных взрывчатых веществ, заключающийся в том, что инициирование осуществляется в результате нарушения устойчивости метастабильного состояния реакционно активных групп атомов (на примере группы азота в азида серебра) при деформировании его кристаллической решетки.

Введение. Впервые в мировой практике взрывного дела экспериментальный образец системы лазерного инициирования зарядов взрывчатых веществ – ОПСИН изготовлен в 1993 г. в Национальном горном университете [1]. Это стало возможным благодаря открытию нового класса первичных инициирующих взрывчатых веществ (ВВ) – светочувствительных энергонасыщенных композитов [2]. В эти годы Украина и российские коллеги из Санкт-Петербургского технологического университета, как свидетельствуют анализы зарубежных публикаций тех лет, по уровню научно-технических разработок опережали ближайших конкурентов более чем на 20 лет. Современная ситуация складывается не в пользу Украины, поскольку инициатива перешла к специалистам Японии и Китая. Таким образом, общая проблема состоит в необходимости создания конкурентной продукции, с целью выхода на внешний рынок и освоения в Украине новых технологий с применением современных ВВ, средств взрывания и систем инициирования.

Состояние вопроса. Организация безопасного и прецизионного проведения взрывных работ, расширение областей применения, улучшение технических характеристик и экономической эффективности лазерных систем инициирования в целом требуют создания безопасных средств взрывания и прежде всего – светочувствительных ВВ. Актуальность исследований обусловлена необходимостью «конструирования» светочувствительных ВВ с заданными физико-химическими и взрывчатыми характеристиками.

В области создания и применения светочувствительных ВВ большой интерес представляют штатные первичные инициирующие ВВ (азиды свинца и серебра) и вторичные ВВ (тэн, гексоген, огктоген и др). Несмотря на высокую чувствительность особенно первичных ВВ, принцип создания светочувствительных ВВ предусматривает их флегматизацию путем размещения частиц порошка ВВ в полимерной матрице. При этом у данных ВВ, несмотря на флегматизацию, значительно снижающую чувствительность к механическим и тепловым воздействиям, появляется новое свойство – аномально высокая чувствительность к лазерному импульсному излучению.

Для решения проблемы широкого применения различных модификаций системы ОПСИН, отличающейся от известных неэлектрических систем абсолютной устойчивостью к любым электромагнитным наводкам, прецизионным взрыванием и безопасностью во время подготовки и проведения взрывных работ, необходимы исследования механизмов зажигания ВВ лазерным импульсным излучением. Кроме этого актуальными остаются вопросы исследования ряда зависимостей зажигания от физических характеристик лазерного луча, его геометрии, длительности импульса излучения, массы покрытия из светочувствительных взрывчатых композитов, количества полимерной связки и др.

В рамках современных представлений возбуждение взрыва под действием внешнего начального импульса сводится, независимо от вида приложенной энергии, к образованию “горячих” точек, в которых происходит интенсивное термическое разложение молекул ВВ. Результаты экспериментальных и теоретических исследований механизма зажигания инициирующих ВВ импульсными источниками излучения, проводившихся, начиная с 60-х годов прошлого столетия, явились фундаментальной основой для развития нового направления в химической физике быстрых

реакций, возбуждаемых лазерным импульсным излучением. Учитывая имеющиеся в литературе сведения по воздействию лазерного излучения на взрывчатые вещества [3], можно представить несколько возможных механизмов образования «горячих» точек под действием лазерного излучения.

Нерешенной частью общей проблемы – разработки промышленных технологий и производства нового класса иницирующих ВВ для лазерных систем + являются исследования физического механизма зажигания лазерным импульсным излучением светочувствительных энергонасыщенных композитов.

Цели работы. Анализ известных механизмов зажигания ВВ и оценка принципиальной возможности их использования в процессах лазерного возбуждения детонации. Разработка механизма возбуждения детонации в азидах металлов (на примерах азида свинца и серебра).

Материалы и методика исследований. Экспериментальные исследования выполнены на взрывном участке Павлоградского химического завода. Одним из объектов исследований выбраны азид серебра и комплексные соли металлов. Этот выбор обусловлен их высокой скоростью перехода от режима горения к детонации. Кроме этого, большинство комплексных ВВ являются прозрачными для лазерного излучения, а технология их приготовления позволяет получать высокодисперсные порошки, необходимые для изготовления светочувствительных энергонасыщенных композитов (СЭНК). При проведении предварительных исследований чувствительности СЭНК в качестве связующего материала использовался полимер полиметилвинилтетразол (ПМВТ–3М).

Взрывчатые композиты получали путем приготовления вязкой основы, представляющей собой суспензию порошка ВВ в растворе полимера, прозрачного для лазерного излучения. После нанесения вязкой основы на поверхность какого-либо материала летучий растворитель испарялся, в результате чего образовывалось покрытие, представляющее собой светочувствительную твердую смесь ВВ и полимера (смесь, представляющая энергонасыщенный композит). Изготовленной взрывчатой смеси порошка ВВ в полимерной матрице присваивался порядковый номер, например, ВС1, ВС2 и т.д. Исследуемые образцы представляли собой нанесенное на алюминиевую фольгу (рис. 1,а) толщиной 0,1 мм покрытие из ВС площадью $\sim 1 \dots 1,5 \text{ см}^2$. Образцы крепились к баллистическому маятнику, при этом центр покрытия совмещался с центром массы маятника. Для устранения приварки фольги к диску маятника образцы крепились с помощью вазелинового масла. Таким образом, при измерении чувствительности ВС одновременно измерялся импульс продуктов взрыва (рис. 1,б) При проведении испытаний измерялось среднее по сечению лазерного луча значение пороговой энергии зажигания.



Рис. 1. Светочувствительное взрывчатое вещество на фольге (а), б – момент взрыва.

Результаты исследований. В разные годы в научных публикациях обсуждались различные механизмы зажигания ВВ лазерным импульсным излучением. Проанализируем наиболее часто обсуждаемые из них.

Световой удар (предложен А.А. Бришем, И.А. Галеевым и др.). Падающее на поверхность ВВ излучение оказывает световое давление P , величина которого может быть рассчитана по формуле:

$$P = \frac{(1+R_\lambda)E_q}{c t_q} \quad (1)$$

где E_q – плотность энергии лазерного излучения, R_λ – коэффициент отражения, c – скорость света.

В качестве примера воспользуемся данными работы [4], в которой исследуется процесс зажигания порошка азида серебра, спрессованного давлением $\sim 2 \cdot 10^9$ Па, $t_q = 30$ нс, $R_\lambda \approx 0,8$, $E_q = 2 \cdot 10^{-2}$ Дж/см². После подстановки числовых данных в (1), получим $p \approx 15$ Па. Такое давление, естественно, не может быть причиной возбуждения взрыва азида серебра. Такая величина давления естественно не может подорвать и заряды вторичных ВВ, для которых величина E_q на несколько порядков превышает используемое выше значение.

Разогрев приповерхностного слоя ВВ. В результате диффузного отражения света, на поверхности образца ВВ освещенность может превышать плотность энергии в лазерном пучке в $F = (1 + R_\lambda)$ раз. Для оценки степени разогрева приповерхностного слоя ВВ считаем, что излучение поглощается в слое l/k_λ , а растеканием тепла за счет теплопроводности пренебрежем. В этом случае степень разогрева можно оценить из формулы:

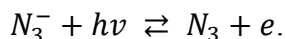
$$\Delta T = \frac{E_q \cdot F \cdot k_\lambda}{c \cdot \rho} \quad (2)$$

Воспользуемся снова данными работы [4], кроме того, учтем, что $c = 0,42$ Дж/(г×К), $\rho = 4,1$ г/см³ [5], $k_\lambda = 10^2$ см⁻¹ (табл. 1). Тогда

$$\Delta T \approx \frac{3,0 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/см}^2 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1} \cdot 1,8}{0,42 \text{ Дж/(г} \cdot \text{К)} \cdot 4,1 \text{ г/см}^3} \approx 2,1 \text{ К}$$

Очевидно, что такой разогрев не может быть причиной химического превращения азида серебра, а также других высокочувствительных ВВ; что касается вторичных ВВ, то разогрев может составить несколько тысяч градусов, что, несомненно, вызовет разложение вещества. Но в этом случае развитие процессов горения затруднено в связи с газодинамической разгрузкой вещества. Математическая модель зажигания ВВ (не учитывается газодинамическое движение вещества) разработана в [6].

Фотохимическое инициирование взрыва. По этой модели поглощение фотона азидом приводит к образованию радикала



При взаимодействии радикалов ($2 N_3 \rightarrow 3 N_2 + q$) выделяется большое количество тепла $q = 232$ ккал/моль, которое и определяет развитие взрыва. Разогрев вещества можно рассчитать по формуле

$$k \cdot \frac{q}{2} \cdot n_{N_3} \cdot \eta = c \rho \Delta T \quad (3)$$

где η – квантовый выход фотохимической реакции; n_{N_3} – число групп N_3^- в единице объема ВВ; k – доля групп N_3^- , ионизируемых лазерным излучением.

Оценку ΔT сделаем на примере азида серебра. Для вычисления n_{N_3} определим объем элементарной ячейки кристаллической решетки, которая для азида серебра является ромбической ($a = 5,59$ Å, $b = 5,91$ Å, $c = 6,01$ Å):

$$V_a = a \cdot b \cdot c = 5,59 \text{ Å} \cdot 5,91 \text{ Å} \cdot 6,01 \text{ Å} = 2 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$$

Таблица 1– Критические плотности энергии зажигания ВВ лазерным импульсом

Наименование ВВ	Длина волны излучения λ , мкм	Длительность импульса τ , с	Пороговая плотность энергии зажигания $E_{кр}$, Дж/см ²	Комментарий	Авторы
Азид серебра	1,06	$5 \cdot 10^{-8}$	0,02	Свободная поверхность. Давление прессования $P_{пр} = 0,5 \cdot 10^8$ Па	Ю.Карабанов, В.Боболев, 1981

-“-	-“-	10^{-3}	2,1	-“-	
Азид свинца	-“-	$5 \cdot 10^{-8}$	0,1	-“-	
-“-	-“-	10^{-3}	3,0	-“-	
Гремучая ртуть	-“-	$5 \cdot 10^{-8}$	1,0	-“-	
-“-	-“-	10^{-3}	3,0	-“-	
ТНРС	-“-	$5 \cdot 10^{-8}$	0,4	-“-	
-“-	-“-	10^{-3}	2,2	-“-	Е.Александров и др., 1978, 1984
Азид свинца	-“-	10^{-3}	0,8	$P_{пр}=15 \cdot 10^8$ Па	
-“-	-“-	$0,3 \cdot 10^{-7}$	0,0038	-“-	
-“-	-“-	$1,0 \cdot 10^{-7}$	0,03	-“-	/ А.Бриш и др., 1966
-“-	-“-	$6,0 \cdot 10^{-7}$	0,8	Насыпная плотность	
β -азид свинца	0,69	$0,8 \cdot 10^{-7}$	0,0015	Монокристаллы 40 мкм×200 мкм×10 мм	Л.Н.Аган б лн/ 1981]
ТЭН	-“-	$4 \cdot 10^{-8}$	15	Давление прижатия: $P_{ВН}=2 \cdot 10^9$ Па	Ю.Карабанов, Г.Афанасьев, В.Боболев, 1977
-“-	-“-	$4 \cdot 10^{-8}$	1000	$P_{ВН}=10^7$ Па	
-“-	0,69	$3 \cdot 10^{-8}$	0,013	$P_{ВН}=14 \cdot 10^8$ Па	
-“-	1,06	$3 \cdot 10^{-9}$	1000-10000	Свободная поверхность	
Октоген	0,69	$3 \cdot 10^{-8}$	15	$P_{ВН}=10^7$ Па	
Гексоген	-“-	-“-	30	-“-	

Учитывая, что число групп N_3^- , приходящихся на объем V_a , равно 4, находим

$$n_{N_3} = \frac{4}{V_a} = 2 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}.$$

Число фотонов в единице объема можно оценить по формуле

$$n_{hv} = \frac{E_q}{h\nu} k_\lambda = \frac{2 \cdot 10^{-2} \text{ Дж} \cdot 10^4 \text{ м}^{-1}}{1,17 \text{ эВ} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж/эВ}} = 10^{25} \text{ м}^{-3}$$

Таким образом, для групп N_3^- , возбуждаемых квантами света, равна

$$k = \frac{n_{hv}}{n_{N_3}} = \frac{10^{25} \text{ м}^{-3}}{2 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}} = 0,5 \cdot 10^{-3}$$

Тепловыделение на одну группу N_3^- равно

$$q = \frac{232 \cdot 10^3 \text{ кал/моль} \cdot 4,18 \text{ Дж/кал}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 1,6 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$$

Для оценки ΔT предположим, что $\eta=1$. Тогда

$$\Delta T = \frac{k q n_{N_3} \eta}{c \rho} = \frac{0,5 \cdot 10^3 \cdot 1,6 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} \cdot 2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3} \cdot 1}{0,42 \text{ Дж/(г} \cdot \text{К)} \cdot 4,1 (\text{г/см}^{-3}) \cdot 2} = 4,6 \text{ К}$$

Таким образом, и фотохимическое разложение не может быть причиной взрыва.

Имеются данные, которые подтверждают этот вывод. Энергетические зонные схемы азидов показывают, что энергии кванта неодимового ($h\nu = 1,17$ эВ) и рубинового ($h\nu = 1,8$ эВ) лазеров недостаточно для отрыва электрона от группы N_3^- и перевода его в зону проводимости. Необходимая энергия для азидов серебра – 3,45 эВ, азидов свинца – 3,5 эВ, азидов таллия – 3,6 эВ.

Разогрев оптическими микронеоднородностями. В настоящее время наиболее обоснованной гипотезой зажигания ВВ импульсом оптического квантового генератора (ОКГ) является гипотеза зажигания в очагах, образующихся при поглощении излучения

оптическими микронеоднородностями (Е.И. Александров и др.; Ю.Ф. Карабанов и др.). Ими могут быть структурные неоднородности (вакансии, дислокации, границы зерен и т.д.), инородные включения, химические примеси. Например, азид свинца содержит свинцовые зародыши, объемная плотность и размеры которых увеличиваются при облучении потоком электронов, термическом и фотохимическом разложении. Используя гипотезу очагового зажигания, удалось объяснить низкие пороги зажигания азидов серебра, свинца, а также монокристаллов β -азида свинца невозможна в рамках данной гипотезы. В качестве примера рассмотрим включение серебра в азида серебра. Будем считать, что включение сферическое, размер которого $r_0 = 10^{-5}$ см соответствует максимуму сечения поглощения $\sigma_a = 1,2\sigma_r$, где σ_r – геометрическое сечение частицы. При длительности лазерного воздействия ($t_q = 30$ нс) и заданной плотности энергии по сравнению с включениями других размеров. Это обусловлено тем, что при $r_0 < 10^{-5}$ см сечение поглощения микронеоднородности уменьшается по закону, близкому к кубическому, а при $r_0 > 10^{-5}$ см приблизительно постоянно, но растет масса включения.

Для определения температуры разогрева воспользуемся решением, полученным в работе [7], в предположении равенства объемных теплоемкостей включения и матрицы $c\rho = c_1\rho_1$:

$$T = \frac{3 \sigma_a E_q}{\pi c \rho (2r_0 + \delta)^2 r_0}, \quad \delta = \sqrt{12\chi t}, \quad (4)$$

где χ – температуропроводность матрицы: $\chi = \frac{\lambda}{c\rho} = 10^{-3}$ см²/с.

Для получения оценки верхней границы ΔT в формулу (4) подставим значение $c\rho$ для азида серебра (1,72 Дж/(см³ · К)), так как оно меньше значения $c\rho$ для серебра (2,52 Дж/(см³ · К)). В результате получим

$$\delta = \sqrt{12 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с} \cdot 30 \cdot 10^{-9} \text{ с}} \approx 1,9 \cdot 10^{-7} \text{ м}$$

$$\Delta T = \frac{3 \cdot 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ см} \cdot 2 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/см}^2}{1,72 \text{ Дж/}(\text{см}^3 \text{ К}) \cdot (3,9 \cdot 10^{-5} \text{ см})^2} \approx 275 \text{ К}$$

Такой разогрев явно недостаточный для инициирования взрывчатого разложения, тем более, что по данным наших экспериментов порошок азида серебра, спрессованный давлением 10^9 Па, взрывается при $E_q = 6 \cdot 10^{-3}$ Дж/см².

Таким образом, механизм зажигания, основанный на разогреве оптических микронеоднородностей, не может быть универсальным для всех ВВ.

Инициирование ВВ электрическим пробоем. Известно, что ВВ являются сравнительно хорошими диэлектриками или полупроводниками. Для их пробоя необходимо приложить значительное электрическое поле, в частности, электрическая прочность в статическом поле азидов имеет порядок 10^7 В/м, тэна – почти на порядок выше.

Оценим величину напряженности электрического поля, возникающего при действии на азид серебра лазерного импульса с плотностью энергии, равной критической плотности энергии зажигания. Связь напряженности поля с параметрами излучения имеет вид:

$$E = \sqrt{\frac{4 \pi E_q}{c t_q}} = 1,6 \cdot 10^6 \text{ В/м} \quad (5)$$

Эта величина намного меньше пробойной напряженности электрического поля. Кроме этого, следует заметить, что в высокочастотных полях пробой диэлектриков происходит при напряженности поля, которое на несколько порядков превышает пробойные значения в статических полях.

Таким образом, инициирование ВВ путем электрического пробоя является маловероятным.

Вынужденное рассеяние Мандельштама-Бриллюэна. При высокой интенсивности возбуждающего света возможно его влияние на внутреннее движение среды. При этом возникает ряд нелинейных оптических явлений.

Физическая причина вынужденного рассеяния Мандельштама-Бриллюэна состоит в том, что интенсивная световая волна возбуждающего света, первоначально слабая волна рассеянного света и тепловая упругая волна нелинейно взаимодействуют друг с другом. Такое нелинейное взаимодействие осуществляется посредством явления электрострикции, которое состоит в том, что диэлектрик в электрическом поле меняет свой объем, вызывая появление электрострикционного давления, которое можно выразить соотношением (Г.С. Ландсберг):

$$P = \left[\rho \frac{\partial E}{\partial \rho} \right] \frac{E^2}{8\pi} \quad (6)$$

Для вычисления давления по формуле (6) необходимо сумму напряженности полей падающей и рассеянной волны возвести во вторую степень. После элементарных тригонометрических вычислений получим, что амплитуда первоначально слабой волны будет умножена на E_0 падающей волны. Это приведет к увеличению давления, что в свою очередь вызовет рост амплитуды рассеянной волны. Такое усиление будет продолжаться до тех пор, пока интенсивность рассеянной волны не окажется сравнимой с интенсивностью падающего света. Значит, максимальное значение E равно $2E_0$. Тогда давление будет равно

$$P = \left[\rho \frac{\partial E}{\partial \rho} \right] \frac{E_0^2}{2\pi} \quad (7)$$

Учитывая, что $(1+R_\lambda)q=c \cdot E_0^2/(4\pi)$, получим

$$P = \frac{2(1+R_\lambda)E_q}{c t_q} \quad (8)$$

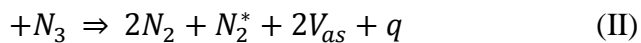
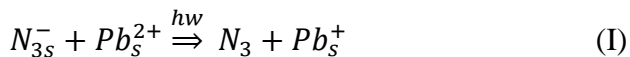
Эта формула отличается от формулы (1) расчета светового давления множителем 2. Поэтому относительно влияния процесса вынужденного рассеяния света на инициирование ВВ можно сделать тот же вывод, какой сделан по отношению к световому давлению.

Очаговый механизм лазерного зажигания, учитывающий увеличение освещенности в объеме ВВ. Для лазерного излучения образцы ВВ представляют собой диффузно рассеивающую среду с плотной упаковкой рассеивателей. Разогрев оптических микронеоднородностей, находящихся в такой среде, естественно, зависит от пространственной освещенности внутри образца. Особенности светового режима в слое вещества в условиях многократного рассеяния изучены недостаточно полно. Кратко остановимся на результатах работ [8; 9], в которых пространственная освещенность рассчитывалась методом имитационного моделирования процесса переноса излучения – методом Монте-Карло. Показано, что на некоторой глубине от поверхности образца освещенность достигает максимума, величина которого зависит от радиуса пучка r , средней длины пробега фотонов τ , коэффициента диффузного отражения образцов R_λ , показателя преломления вещества n . Характер зависимостей указывает на то, что при уменьшении R и увеличении τ (радиус пучка r фиксированный) максимум освещенности падает, следовательно, критическая плотность энергии зажигания растёт.

Кроме этого, из теории следует, что для бесконечно широкого пучка пространственная освещенность больше поверхностной в $16n^3/(n+1)$ раз. Если учесть увеличение освещенности по данной формуле, то результаты экспериментов Е.И. Александрова и В.П. Ципилева удовлетворительно согласуются с теорией. Хаган Дж. исследовал отдельные монокристаллы β -азида свинца, представляющие собой плоскопараллельные пластинки размером $40 \text{ мкм} \times 200 \text{ мкм} \times 10 \text{ мм}$. Получена рекордно высокая чувствительность – $1,5 \text{ мДж/см}^2$. Естественно, что говорить об увеличении пространственной освещенности в данном случае нет никаких оснований. Кроме этого, вызывает сомнение корректность расчета температуры включения, проведенный авторами [8; 9]. В работе сечение поглощения излучения выбиралось равным геометрическому. Однако правильный подход к этому вопросу требует решения задачи дифракции волны произвольной формы на шаре.

Таким образом, указанные противоречия ставят под сомнение данный механизм зажигания ВВ и требуют проведения дальнейших теоретических и экспериментальных исследований.

Механизм низкопорогового инициирования азидов свинца. Для объяснения низкопорогового эффекта инициирования азидов свинца под действием импульсов ОКГ в работе [10] предлагается кинетическая модель инициирования на основе механизма термического разложения азидов. Схема процесса представляется следующим образом:



Под воздействием импульсного излучения лазера происходит фотоионизация поверхностных уровней катионов N_{3s}^- . Электроны N_{3s}^- переходят на поверхностные уровни катионов Pb_s^{2+} (стадия I). Энергии квантов ОКГ для генерации электрон-дырочных пар в объеме кристалла не хватает. Рекомбинация радикалов на поверхности приводит к выделению тепла q и образования молекул азота как в основном, так и в возбужденном состояниях, а также поверхностных вакансий (стадия II). При переходе молекулы азота из возбужденного состояния в основное излучаются кванты света, часть потока которых поглощается объемом кристалла с образованием электронно-дырочных пар (стадии III, IV). Дырки захватываются поверхностными анионами N_{3s}^* , образуя радикалы (стадия V). Таким образом, модель имеет положительную обратную связь через излучение фотонов возбужденными молекулами азота. Конкурирующей стадией образования радикалов являются стадии рекомбинации n и p на поверхностных катионах (стадии VI, VII). Перескок узельных анионов N_3^* из приповерхностного слоя на поверхностные вакансии приводит к восстановлению уровней поверхностных анионов (стадия VIII).

Предложенная схема элементарных стадий описывалась системой кинематических уравнений для поверхностных уровней энергии, системой уравнений диффузии для объемных концентраций и уравнением теплопроводности. В результате численного решения системы уравнений было показано, что произведение плотности энергии на корень квадратный из времени зажигания являются величиной постоянной и по порядку величины совпадает с измеренной в эксперименте В.И. Александровым. На первый взгляд, результат является удовлетворительным. Однако при расчетах принималось, что эффективная поверхность кристаллов на 1,5 порядка превышает геометрическую. Обоснования этой цифры в работе нет. Кроме этого, остается не объяснимым эффект увеличения чувствительности азидов свинца при увеличении давления прессования. Стадии реакции (I)-(III) теоретически не подтверждены никакими расчетами.

Остановимся также на результатах работы [11], в которой исследовался процесс инициирования азидов серебра и свинца импульсом быстрых электронов ($\varepsilon \sim 0,3$ Мэв) длительностью от 3 до 30 нс. Результаты этих экспериментов и экспериментов по лазерному зажиганию азидов анализировались с единой точки зрения. По мнению авторов [11], при воздействии на ВВ коротких импульсов излучения или электронов, в результате ионизационных процессов сначала образуются надтепловые электроны и дырки с кинетической энергией, которая меньше запрещенной зоны и затем происходит их термализация. В течение индукционного периода происходит концентрирование термализованных электронных возбуждений в очаги инициирования.

По нашему мнению, предложенный механизм маловероятен, по крайней мере, для лазерного инициирования, так как энергии кванта недостаточно для образования электронно-дырочной пары. Кроме того, образование экситонных капель при температурах выше 10 К никем не наблюдалось.

Из представленного анализа механизмов лазерного зажигания ВВ следует, что ни один из них не является универсальным для всех типов ВВ, кроме того, невозможно объяснить эффект низкого порогового зажигания азидов свинца и серебра. Это указывает на то, что для этих материалов характерен «свой» механизм возбуждения химической реакции.

Деформационная модель зажигания ВВ. В настоящее время наиболее обоснованной гипотезой зажигания взрывчатых веществ лазерным моноимпульсом является очаговый разогрев оптических микронеоднородностей в кристаллах ВВ. Однако температура разогрева, например, включений серебра ($\sim 10^{-7}$ м) в азиде серебра при пороговой плотности энергии воздействия составляет $\sim 600^\circ\text{K}$ [12] (длительность воздействия ~ 30 нс) недостаточна для формирования очага зажигания. Дальнейшее усовершенствование гипотезы свелось к учету того факта, что прессованные образцы ВВ являются диффузно рассеивающими средами с плотной упаковкой рассеивателей. В результате многократного отражения фотонов на гранях монокристаллов возможно пространственное увеличение освещенности микронеоднородности более чем на порядок. Результаты экспериментальных и теоретических исследований неплохо согласуются с основными положениями предложенной гипотезы. Однако при зажигании отдельных монокристаллов β -азид свинца была зафиксирована рекордно низкая пороговая плотность энергии зажигания $2,8 \text{ мДж/см}^2$ [13], несмотря на то, что никакого увеличения освещенности в этих образцах не могло быть.

Для устранения этого противоречия предлагается деформационная модель зажигания ВВ, суть которой сводится к следующему. При разогреве микронеоднородности возникают сдвиговые деформации в объеме ВВ, сравнимое с ее размерами. Перемещения узлов решетки сравнимы с ее параметрами. В результате этого группы N_3^- сближаются с ионами Ag^+ до расстояний, при которых возможно образование радикалов N_3^0 : $\text{N}_3^- \rightarrow \text{N}_3^0 + e$, взаимодействие между которыми ведет к взрывчатому превращению ВВ. Для расчета устойчивости структуры N_3^- использовалась приближенная квантово-механическая модель состояния электрона в поле двух кулоновских центров, предложенная Г.О. Ярковым. Модель была модифицирована для случая влияния внешних кулоновских центров [14]. В расчетах использовалось ближайшее окружение ионов к рассматриваемой группе N_3^- , рис. 2. На рисунке показаны молекулярные термы N_3^- при различных значениях относительной деформации сдвига $\text{tg}\gamma$. Видно, что с увеличением деформации (например, при зажигании ВВ ударом) снижается энергия связи, молекулярные термы вырождаются и в результате происходит разрыв химической связи молекулы.

В линейной структуре $\text{N} \equiv \dot{\text{N}} \equiv \text{N}$ крайние атомы азота являются трехвалентными, связанные электроны которых находятся в состояниях $1s^2 2s^2$, а центральный атом – пятивалентный содержит электроны в состояниях $1s^2$. Таким образом, атомы азота отдают на образование химической связи 5 электронов. Шестой электрон является внешним, «приобретенным» у атома Ag в процессе синтеза AgN_3 –типичного ионного кристалла.

При расчете электронного терма иона N_3^- считалось, что валентные электроны занимают состояния $(1/2, 0, 0)$, $(3/2, 0, 0)$, $(5/2, 0, 0)$. Угол α – угол ориентировки линейной группы $\text{N} \equiv \dot{\text{N}} \equiv \text{N}$ в решетке азид серебра, в стабильном состоянии равен 45° . Линейная группа в модели представлена как три заряда: $Z_a=3$, $Z_1=5$, $Z_b=3$. Вычисления осуществлялись с учетом внешних кулоновских центров по методике [7; 14], при этом коэффициенты поляризации соответственно равны: $k_n(\text{N}^{-3})=1,128$, $k_n(\text{N}^{-5})=1,088$.

В процессе расчетов угол α изменялся в пределах $45^\circ \dots 75^\circ$. Этот диапазон соответствует сдвиговым деформациям решетки в интервале углов от 0° до 30° . Из рис. 2 видно, что при увеличении деформации решетки уменьшается минимум энергетического терма (E) и увеличивается расстояние между ядрами (R). Таким образом, деформация группы N_3^-

приводит к ее распаду. Следовательно, образование реакционно активных радикалов N_3 , взаимодействие которых в условиях плотной упаковки атомов решетке твердого тела является причиной взрыва азида серебра.

Наряду с этими расчетами проводились вычисления стабильности решетки с наличием в ней дефектов, вызванных внедрением положительных ионов серебра. В этом случае при деформировании решетки ее устойчивость значительно снижается.

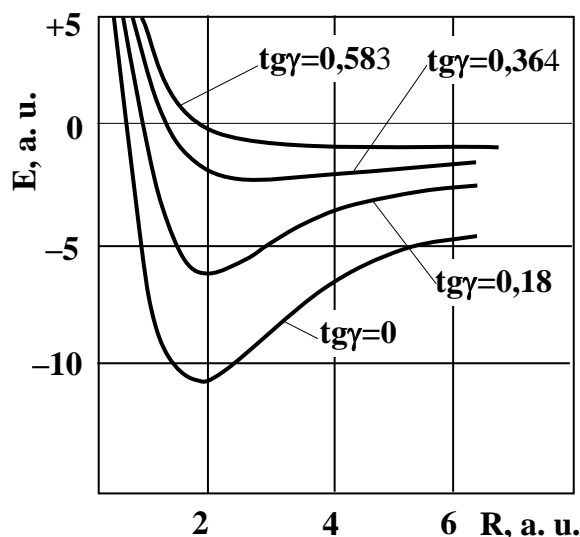


Рис. 2. Расчет устойчивости структуры AgN_3

Заключение. Обобщая результаты теоретических и экспериментальных исследований, предлагаются следующие направления поиска взрывчатых веществ, требования к их характеристикам и пути создания на их основе светочувствительных энергонасыщенных композитов для лазерных систем инициирования:

- взрывчатые вещества как основной компонент светочувствительной композиции должны иметь хорошую механическую прочность, обладать высокой скоростью перехода от горения к детонационному превращению;
- для уменьшения влияния свободной поверхности на деформационную релаксацию кристаллов и снижения роли газодинамической разгрузки необходимо увеличить прозрачность ВВ и снизить их пористость;
- при создании светочувствительных взрывчатых композитов и покрытий на их основе должны использоваться связующие вещества, прозрачные для лазерного излучения;
- для инициирования зарядов светочувствительных взрывчатых композитов целесообразно использовать импульсы излучения малой длительности (в пределах нескольких наносекунд), т.е. работать в режиме модуляции добротности резонатора лазера.

Часть результатов проведенных исследований, представленных в этой статье, получены с участием замечательного ученого, доктора физико-математических наук, профессора кафедры физики Черная Анатолия Владимировича. В память о нем мы публикуем эту работу.

Список литературы

1. Sobolev V., Chernay A., Studinski N. OPSIN – a new system of blast-hole change blasting in explosives // 5-th International symposium on mine planning and equipment + selection. San Paulo. – Brazil, 1996. – P.441-443
2. Chernaj, A.V., Sobolev, V.V., Ilyushin, M.A. et al. The method of obtaining mechanical loading pulses based on a laser initiation of explosion of explosive coatings// Fizika Goreniya i Vzryva. Volume 30, Issue 2, March 1994, Pages 106-111.
3. Физика высоких плотностей энергии / под ред. П. Кальдиолы и Г. Кнопфеля. – М.: Мир. 1974. – 484 с.

4. Карабанов Ю.Ф., Боболев В.К. Зажигание инициирующих взрывчатых веществ импульсным лазерным излучением [Текст] // ДАН СССР. – 1981. – 236, № 4. – С. 1152–1155.
5. Кук М.А. Наука о промышленных ВВ [Текст]. – М.: Недра, 1980. – 566 с.
6. Robert J. Harrach. Estimates on the ignition of high-explosives by laser pulse // J. Appl. Phys. – 1976. – 247, № 6. – P. 2473–2482.
7. Чернай А.В. О механизме зажигания конденсированных вторичных ВВ лазерным импульсом [Текст] / Физика горения и взрыва. – 1996. – 32, № 6. – С. 62–69.
8. Александров Е.И., Вознюк А.Г., Ципилев В.П. Влияние поглощающих примесей на зажигание ВВ лазерным излучением [Текст] // Физика горения и взрыва. – 1989. – 25, № 1. – С. 3–9.
9. Александров Е.И., Ципилев В.П. Особенности светового режима в объеме полубесконечного слоя ДРСВ при освещении направленным пучком конечной апертуры [Текст] // Изв. Вузов. Физика. – 1988. – № 10. – С. 23–29.
10. Ханеф А.М., Кригер В.Г. Механизм низкопорогового инициирования азидов свинца [Текст] // IV Всесоюз. Совещ. по детонации. Том 2. – Черногоровка: ОИХФ АН СССР, 1988. – С. 205–211.
11. Рябых С.М., Карабукаев К.Ш., Барелко В.В. О многостадийном характере развития взрыва кристаллических азидов серебра и свинца [Текст] // IV Всесоюз. Совещ. по детонации. Том 2. – Черногоровка: ОИХФ АН СССР, 1988. – С. 141–147.
12. Чернай А.В. Зажигание взрывчатых веществ импульсным лазерным излучением [Текст] / А.В. Чернай, В.В. Соболев, В.А. Чернай, М.А. Илюшин, Ю.П. Бунчук // Физика импульсной обработки материалов / Под ред. проф. В.В. Соболева. – Д.: Арт-Пресс, 2003. – 267–314.
13. Hagan J., Chaundri M. Low energy Laser initiation of single crystals of β -lead azide // J. Mat. Sci. – 1981. – V.16, № 9. – P. 2457–2466.
14. Соболев В.В. Закономерности изменения энергии химической связи в поле точечного заряда [Текст] // Доп. НАН України. – 2010. – №4. – С. 88–95